

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-051502

(43)Date of publication of application : 21.02.1990

(51)Int.Cl.

C08F 8/04
C08F236/00

(21)Application number : 63-201908

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.08.1988

(72)Inventor : TODA TAKASHI
WADA ARIHIRO

(54) PRODUCTION OF PETROLEUM RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a petroleum resin with less odor and improved heat resistance effectively by carrying out the copolymerization or hydrogenation in two steps or adding a specific process.

CONSTITUTION: In the process of producing a petroleum resin by copolymerizing a cyclopentadiene monomer with a styrenic monomer and then hydrogenating the resulting copolymer, at least one of the following processes (a) to (e) is used; (a) a two-step copolymerizing process wherein the copolymerization is carried out in two steps, (b) a flash-treating process wherein a copolymer obtd. by the copolymerization and/or a hydrogenated derivative thereof is flash-treated, (c) a thin-film evaporating process wherein the obtd. copolymer is subjected to thin-film evaporation, (d) a recycling process of low-MW polymer wherein a low-MW polymer evaporated during the thin-film evaporating process of the copolymer is recovered and reused for the copolymerization, and (e) a two-step hydrogenating process wherein hydrogenation of the copolymer is carried out in two steps, in each of which a different hydrogenation catalyst is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-51502

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 F 8/04
236/00

識別記号

MGB
MPK

庁内整理番号

7311-4J
8416-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 石油樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭63-201908

⑰ 出 願 昭63(1988)8月15日

⑱ 発 明 者 戸 田 隆 司 山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内
⑲ 発 明 者 和 田 有 弘 山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内
⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

石油樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) シクロペンタジエン系モノマーとスチレン系モノマーとを共重合し、得られた共重合体を水素添加して石油樹脂を製造する方法において、

(a) 共重合を前段と後段の二段階に分けて行なう二段階共重合工程、

(b) 共重合して得られた共重合体および/または該共重合体を水素添加して得られる水素添加物をフラッシュ処理するフラッシュ処理工程、

(c) 得られた共重合体を薄膜蒸発処理する薄膜蒸発処理工程、

(d) 共重合体を薄膜蒸発処理したときに蒸発した低分子量重合体を回収し、循環使用して共重合する低分子量重合体循環工程および

(e) 共重合体を水素添加する際に、水素添加処理を前段と後段の二段階に分けて行なうとともに、前段と後段でそれぞれ異なる水素添加触媒を用いる二段階水素添加工程

からなる工程の少なくとも一つの工程を経ることを特徴とする石油樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、石油樹脂の製造方法に関し、詳しくは臭気が少なく、耐熱性の向上した石油樹脂を効率よく製造する方法に関する。

(従来の技術および発明が解決しようとする課題)

これまでに、シクロペンタジエン系モノマーとスチレン系モノマーとを構成単位とする共重合体を水素添加してなる石油樹脂が知られている。この石油樹脂は、感圧接着剤やホットメルト接着剤の粘着付与樹脂等として有用なものである。

このような石油樹脂の製造方法としては、例えば特公昭61-1442号公報に示されるように、耐圧反応容器にシクロペンタジエン系モノマー、スチレン系モノマーおよび溶剤を仕込み、所定条件で共重合させ、次いで得られた共重合体を、溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加反応を行

なって製造する方法などが知られている。

しかしながら、従来の方法で製造された石油樹脂は、臭気が激しく、また耐熱性も充分なものではなく、さらに各製造工程の効率も充分満足すべきものではなかった。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者は、上記従来の物性上の欠点を解消した石油樹脂を効率よく製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、石油樹脂を製造する際に、共重合反応あるいは水素添加反応を二段階に分けるか、または特定の工程を付加することによって、上記目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、シクロペンタジエン系モノマーとスチレン系モノマーとを共重合し、得られた共重合体を水素添加して石油樹脂を製造する方法において、

(a)共重合を前段と後段の二段階に分けて行なう二段階共重合工程、

エチルシクロペンタジエンあるいはこれらの二量体、三量体、共二量体等が挙げられる。またスチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロペニルベンゼン等が挙げられる。

これらのモノマーを共重合させる際に用いる重合溶媒も従来と同様のものを使用できる。例えば、キシレン、トルエン、ケロシン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、*n*-オクタン、イソオクタン等を挙げることができる。

さらに、共重合体を水素添加する際に用いる水素添加触媒や溶媒も一般に用いられているものを使用できる。水素添加触媒としては、例えば、Ni、Co、Pd、PtあるいはRu系触媒等を挙げることができる。また水素添加の際に用いる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等各種のものを挙げることができる。

ここで、本発明の方法を第1図に示す工程系統

(b)共重合して得られた共重合体および/または該共重合体を水素添加して得られる水素添加物をフラッシュ処理するフラッシュ処理工程、

(c)得られた共重合体を薄膜蒸発処理する薄膜蒸発処理工程、

(d)共重合体を薄膜蒸発処理したときに蒸発した低分子量重合体を回収し、循環使用して共重合する低分子量重合体循環工程および

(e)共重合体を水素添加する際に、水素添加処理を前段と後段の二段階に分けて行なうとともに、前段と後段でそれぞれ異なる水素添加触媒を用いる二段階水素添加工程

からなる工程の少なくとも一つの工程を経ることを特徴とする石油樹脂の製造方法を提供するものである。

まず、本発明により得られる石油樹脂の原料となるモノマーは、従来から用いられているものと同様のものである。すなわち、シクロペンタジエン系モノマーとしては、例えば、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、

図に基いて説明する。

(a)二段階共重合工程

原料となるモノマーおよび重合溶媒は、それぞれモノマータンク1、2および溶媒タンク3から二段階共重合工程の前段である第一重合反応器4に導入して、初期重合を行なう。各モノマーおよび重合溶媒の配合比は、モノマーや重合溶媒の種類等により適宜決定すればよく、例えば、モノマーとしてジシクロペンタジエンとスチレンを用い、重合溶媒としてキシレンを用いる際の配合比は、ジシクロペンタジエン100重量部に対して、スチレンを40～120重量部、キシレンを20～400重量部とし、さらに後述する薄膜蒸発器7で蒸発して回収された回収低分子量重合体を5～50重量部とすることが好ましい。この初期重合の条件は、原料の種類や配合により異なるが、一般には温度180～280℃、平均滞留時間0.5～4時間で行なうことができる。なお、第一重合反応器4が完全混合槽などの連続式の場合には、上記配合比で仕込んだ混合物を連続的に完全混合

槽に流すことにより行なう。また回分式の場合には、重合溶媒をあらかじめ反応器に仕込み、所定温度としてから両モノマーの混合液を滴下して重合させる。この初期重合は、続けて下記の後重合を行なう場合には、低分子量重合体を生成させるのみでもよい。

第一重合反応器4で初期重合した重合反応生成物は、続いて第二重合反応器5に導入して、後重合を行なう。この後重合は、重合反応生成物を鎖延長させて分子量をコントロールするものであり、製造する石油樹脂の分子量を均一化する作用を呈する。この後重合の条件は、初期重合の程度や分子量のコントロールの程度により異なるが、通常は初期重合より高い温度、例えば240～280℃で0.5～5時間の範囲で行なうのが適当である。この第二重合反応器5も連続式および回分式のいずれを用いることもできる。連続式の場合は、例えば、管形反応器に初期重合後の重合反応生成物を連続的に導入して行なう。また回分式の場合は、別の反応器を用意してもよいが、上記第一重

内の平均滞留時間を0.01～0.5時間として行なう。蒸発した低分子重合体等は、受槽等を備えた回収手段8を介して回収され、前述の如く原料に混合して循環させて用いる。この薄膜蒸発器7による低分子量重合体の除去も、製造する共重合体中の低分子量重合体の割合を低減させて、より均一な分子量分布の共重合体とする上で効果的である。また前述の如く、低分子量重合体を回収して原料に混合し、再度重合させることにより、重合効率を高めるとともに、製品収率を向上させることができる。

(e)二段階水素添加工程

このようにして重合溶媒や低分子量重合体を除去した共重合体には、次に二段階水素添加工程を行なう。この水素添加工程は、第一反応器9と第二反応器10の二段にて行なうもので、水素とともに前述の水素添加触媒を使用して行なう。また共重合体は、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の適宜な溶媒により希釈して導入する。希釈率は共重合体や水素添

加反応器4をそのまま用いて初期重合終了後に続けて温度条件等を変えて連続的に行なうことができる。

(b)フラッシュ処理工程（重合溶媒除去）

この重合反応を終えた重合反応生成物（共重合体）は、フラッシュドラム6に導入してフラッシュ処理し、重合溶媒の除去回収を行なう。溶媒回収の条件は、重合溶媒の種類や重合体の性状等により異なるが、通常は温度130～240℃、圧力10～760 torrで0.1～2時間行なう。このフラッシュドラム6で蒸発した重合溶媒は前記溶媒タンク3に回収して循環使用する。

(c)薄膜蒸発処理工程および(d)低分子量重合体循環工程

フラッシュドラム6で溶媒を除去した共重合体は、薄膜蒸発器7に導入して薄膜蒸発処理を行ない、低分子量重合体および若干の溶媒、未反応モノマーの除去回収を行なう。この際の条件も各種の状況により様々であるが、通常は、温度160～240℃、圧力5～200 torrで薄膜蒸発器7

加溶媒の種類により選定されるが、共重合体100重量部に対して溶媒50～400重量部の割合が適当である。また、この二段階水素添加工程では、水素添加を行なう第一反応器9と第二反応器10とでは異なる触媒を用いる。例えば、第一反応器9では重合体中のオレフィンまたは芳香環のいずれかを主体に水素添加を行ない、次段の第二反応器10で第一反応器9と異なる種類の触媒を用いて、残部の芳香環またはオレフィンの水素添加を行なう。このように水素添加を二段階で、かつ異なる触媒を用いて行なうことにより、共重合体を確実に水素添加することができる。水素添加時の条件は、前段、後段共に従来と同様に行なうことができ、例えば、150～280℃の温度で、圧力を20～100 kg/cm²G、空間速度0.1～5 hr⁻¹として行なうことができる。またこのように水素添加を二段階で行なうことにより、水素添加効率が向上するため、水素使用量が低減し、反応時の発熱量も減少する。

水素添加を終えた共重合体は、従来と同様に気

液分離器11に導入して余剰の水素(オフガス)と反応液とを分離する。この気液分離は、通常は50~200℃、20~100 kg/cm²の条件で、気液分離器11内の反応液の平均滞留時間を0.1~2時間として行なうことができる。

(b)フラッシュ処理工程(水素添加用の溶媒除去)

オフガス分離後の反応液は、フラッシュドラム12に導入して水素添加工程で用いた溶媒と共重合体とを分離する。分離した溶媒は、溶媒槽等を備えた回収手段13を介して回収され、水素添加工程に導入する共重合体の希釈に再び用いられる。このフラッシュドラム12による溶媒の除去は、例えば、130~250℃、5~200 torrで平均滞留時間を0.1~2時間として行なうことができる。このフラッシュドラム12によるフラッシュ処理により、共重合体中の低沸点成分を効率よく除去することができ、前記重合後のフラッシュドラム6と同様に分子量分布の優れた共重合体とすることができる。

そしてフラッシュドラム12から導入された共

重合体は、従来と同様に冷却した後に適宜造粒器14等により造粒して石油樹脂の製品を得る。

このように、二段階共重合工程、薄膜蒸発処理工程、二段階水素添加工程、フラッシュ処理工程、低分子量重合体循環工程をそれぞれ経ることにより、臭気の少ない、耐熱性に優れた石油樹脂を効率よく得ることができる。

上記各工程は、各工程の説明において述べたように、それぞれ優れた石油樹脂を製造するために効果的な工程であり、いずれかひとつの工程を従来の製造工程に付加あるいは置換するだけでも従来より優れた石油樹脂を得ることができる。例えば、二段階共重合工程を行なうことにより、共重合を効率よく行なうことができ、製品に含まれる低分子量重合体の量が低減し、製品の臭気を減少させることができる。また二段階水素添加工程を行なうことにより、共重合体の水素添加を充分に行なうことができ、製品の耐熱性を向上させることができるとともに、水素使用量の低減なども図れる。また、フラッシュ処理工程あるいは薄膜蒸

発処理工程を付加することにより、溶媒や低分子量重合体等の低沸点成分を除去して臭気の少ない製品を得ることができる。さらに前記薄膜蒸発処理工程で蒸発した低分子量重合体を回収して原料に混合し、再度重合工程に循環させることにより、製品の収率も向上させることができる。

(実施例)

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例

重合工程

キシレン60重量部を耐圧反応器に仕込み、

240℃まで昇温した後に、ジシクロペンタジエン100重量部、スチレン100重量部、回収低分子量重合体18重量部の混合液を3時間かけて滴下し初期重合を行なった。滴下後270℃まで昇温し、1時間かけて後重合を行なった。

フラッシュ処理工程

この重合反応生成物をフラッシュドラムにて170℃、大気圧で1時間フラッシュ処理を行ない、重合溶媒を回収した。

薄膜蒸発処理工程

薄膜蒸発器を用いて200℃、30 torrの条件下で低分子量重合体を回収し、共重合体(A)を得た。このものの性状を表1に示す。

水素添加工程

得られた共重合体100重量部を、シクロヘキサン200重量部に溶解させ、連続水素添加装置を用い、まず第一反応器でNi触媒を使用して200℃、50 kg/cm²、空間速度(SV)=1.0 hr⁻¹の条件下で芳香環を主体に水素添加を行なった。

次いで、第二反応器でPd触媒を使用して200℃、50 kg/cm²、SV=1.0 hr⁻¹の条件下でオレフィンの水素添加を行なった。

気液分離工程

水素添加させた反応液を気液分離器（セパレーター）に送り、150℃、50 kg/cm²、SV=1.0 hr⁻¹の条件下でオフガスを分離させた。

フラッシュ処理工程

反応液をフラッシュドラムにて220℃、20 torrの条件として溶媒を除去し、熔融状態で水素添加樹脂を取り出し、その後、冷却して固形の石油樹脂（D）を得た。

比較例1および2

攪拌機を備えたオートクレーブにジシクロベンタジエン、スチレンおよびキシレンを表2に示す割合で仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で徐々に加熱し、255℃に到達後、4時間反応せしめてから蒸留により未反応モノマー、低分子重畳部体および重合溶媒を除去して2種類の共重合体（B、C）を得た。このものの性状を表1に示す。

表 2

	比較例1 (B)	比較例2 (C)
ジシクロベンタジエン	100	100
スチレン	80	100
キシレン	70	60

表 3

石油樹脂	D	E	F
軟化点(℃)	121	120	123
臭素価	3.7	3.5	3.8
芳香族成分含量(重量%)	16	13	15
色調(ガードナー)	1以下	1以下	1以下
分子量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)	2.7	4.6	5.0
水素消費量 ^{*)}	0.72	0.91	1.0
臭気	I ^{**)}	5	9
	II ^{**)}	5	8
	III ^{**)}	6	10
	IV ^{**)}	6	9
耐熱性(時間) ^{**)}	28	14	18

このようにして得た共重合体300部、シクロヘキサン600部及び水素添加触媒（安定化ニッケルN-113：日揮化学製）7.5部をオートクレーブに仕込んで、水素圧60 kg/cm²、温度22℃として4時間水素添加反応を行ない、反応後、反応混合物から触媒および溶媒を除去して2種類の石油樹脂（E、F）を得た。

実施例および比較例1、2で得た石油樹脂の性状を表3に示す。但し、臭気については、無臭を0とし、石油樹脂（F）を10として官能により相対比較した。

表 1

共重合体	A	B	C
収率(%)	98	85	88
軟化点(℃)	110	110	112
臭素価	56	70	60
色調(ガードナー)	5	5	6

- * 1 共重合体（C）を基準（1.0）として共重合体（A）、（B）の単位重量当りの消費量を重量の相対比で示した。
- * 2 石油樹脂単品、180℃における臭気
- * 3 石油樹脂単品、室温における臭気
- * 4 エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）配合石油樹脂、180℃における臭気（配合EVA（ウルトラセンUE-722）/WAX（マイクロクリスクリン）/石油樹脂-35/20/45（重量））
- * 5 同上、室温における臭気
- * 6 上記EVA配合石油樹脂について恒温クレープ試験を実施し、錘りが落下するまでの時間で評価

被覆体：ダンボール（1インチ幅）

塗布量：0.15±0.03 g/試料

荷重：200 g

温度：50℃

(発明の効果)

以上説明したように、本発明は、従来の製造工程に特定の工程を付加あるいは置換することにより、脱臭、耐熱性向上、収率向上あるいは水素添加時の水素使用量の低減や発熱量減少、さらには水素添加後の後処理が簡単であるなどの効果を少なくとも一つを得ることができ、各工程を適宜従来の工程に組合わせることにより、性状の優れた石油樹脂を効率よく製造することが可能である。

なお、得られる石油樹脂の使用目的などにより、各種添加剤等を配合しても同様の効果を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を実施する製造工程の一例を示す系統図である。

- 1、2・・・モノマータンク、 3・・・溶媒タンク、
4・・・第一重合反応器、 5・・・第二重合反応器、
6・・・フラッシュドラム、 7・・・薄膜蒸発器、
8・・・回収手段、 9・・・第一反応器、

- 10・・・第二反応器、 11・・・気液分離器、
12・・・フラッシュドラム、 13・・・回収手段、
14・・・造粒器

特許出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 大谷 保

